

**POLYLACTIC ACID (PLA) FILM HAVING GOOD ANTISTATIC PROPERTIES****Publication number:** WO02087877**Publication date:** 2002-11-07**Inventor:** ROSENBAUM SONJA (DE); HAEDE PETRA (DE);  
BUSCH DETLEF (DE)**Applicant:** TRESPAPHAN GMBH (DE); ROSENBAUM SONJA  
(DE); HAEDE PETRA (DE); BUSCH DETLEF (DE)**Classification:****- international:** **B32B27/18; B32B27/18;** (IPC1-7): B32B27/28;  
B32B27/18**- european:** B32B27/18**Application number:** WO2002EP04325 20020419**Priority number(s):** DE20011021153 20010430**Also published as:**EP1385700 (A1)  
US2004161622 (A1)  
MXPA03009934 (A)  
EP1385700 (A0)  
CA2445848 (A1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**EP0802219  
EP0492463**Report a data error here****Abstract of WO02087877**

The invention relates to a multilayer biaxially oriented film comprised of a base layer and of at least one cover layer. The cover layer contains at least one polymer, which is made from at least one hydroxycarboxylic acid, and contains 2 to 10 wt. % of a glycerol fatty acid ester.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**REST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/087877 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B32B 27/28**, (74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER**;  
27/18 John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04325 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
19. April 2002 (19.04.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 21 153.8 30. April 2001 (30.04.2001) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): **TRESPAPHAN GMBH** [DE/DE]; Bergstrasse,  
66539 Neunkirchen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **ROSENBAUM, Sonja**  
[DE/DE]; Muskatellerweg 4, 66359 Bous (DE). **HÄDE,**  
**Petra** [DE/DE]; Deutschherrnstrasse 23, 66117 Saar-  
brücken (DE). **BUSCH, Detlef** [DE/DE]; 1. Gartenreihe  
16, 66740 Saarlouis (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYLACTIC ACID (PLA) FILM HAVING GOOD ANTISTATIC PROPERTIES

(54) Bezeichnung: PLA-FOLIE MIT GUTEN ANTISTATISCHEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a multilayer biaxially oriented film comprised of a base layer and of at least one cover layer.  
The cover layer contains at least one polymer, which is made from at least one hydroxycarboxylic acid, and contains 2 to 10 wt. %  
of a glycerol fatty acid ester.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige biaxial orientierte Folie aus einer Basisschicht und mindestens  
einer Deckschicht. Die Deckschicht ist aus mindestens einem Polymeren aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und enthält 2  
bis 10 Gew.-% eines Glycerinfettsäureesters.

WO 02/087877 A1

## **PLA-Folie mit guten antistatischen Eigenschaften**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine biaxial orientierte Folie, die mindestens eine Schicht umfasst, welche mindestens ein Polymeres aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und Glycerinfettsäureester enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Folie sowie ihrer Verwendung.

Folien aus thermoplastischen Kunststoffen werden in großem Umfang zur Verpackung von Lebensmitteln und anderen Packgütern eingesetzt. Für diese Verwendungen ist es wesentlich, daß die Folien gute antistatische und Gleitreibungs-Eigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Folien für umweltfreundliche Verpackungen zur Verfügung zu stellen, welche aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt, umweltfreundlich entsorgt werden können und gute Antistatikeigenschaften aufweisen. Darüber hinaus sind gute Gleiteigenschaften und ein kleiner Reibungskoeffizient wünschenswert. Für bestimmte Anwendungsbereiche sind eine gute Transparenz und hohe Glanzwerte zusätzlich erforderlich.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine transparente, biaxial orientierte Folie mit mindestens einer Deckschicht, deren kennzeichnende Merkmale darin bestehen, dass die Deckschicht mindestens ein Polymeres I aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und Glycerinfettsäureester in einer Konzentration von >2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Deckschicht, enthält.

Erfindungsgemäß ist der Anteil an Glycerinfettsäureester, vorzugsweise, Glycerinmonostearinsäureester (GMS) in der Deckschicht grösser als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Deckschicht, um gute antistatische Eigenschaften zu erzielen. Ist der Glycerinfettsäureester (nachstehend GFS genannt) -Gehalt andererseits größer als 10 Gew.-%, kommt es zu nachteiligem Einfluß auf die optischen Eigenschaften der Folie, ohne daß eine weitere verbessernde Wirkung auf die antistatischen Eigenschaften erzielt wird.

Es wurde gefunden, daß die Einarbeitung des GFS in die Deckschicht wesentlich für die antistatischen Eigenschaften der Folie ist. Überraschenderweise verbessert die Einarbeitung der gleichen Komponente in die Basisschicht aus PHC-Rohstoffen die Antistatik der Folie nicht spürbar. Es ist daher bevorzugt der Basisschicht kein Glycerinfettsäureester zuzusetzen, wenngleich geringe Menge, beispielsweise über Rgeneratzugaben nicht stören. Es wird vermutet, daß in einer PLA-Folie keine Migrationsprozesse auftreten, wie man sie von vergleichbaren polyolefinischen Folien, wie z.B. Polypropylen- oder Polyethylenfolien kennt. Diese Schlußfolgerung wird auch durch Untersuchungen an Folien mit vergleichsweise kleinen GFS-Gehalten in der Deckschicht gestützt. Auch bei solchen nicht erfindungsgemäßen Ausführungsformen konnte keine Wirkung von GFS auf die Antistatik der Folie festgestellt werden.

Darüber hinaus wurden eine Reihe von Antistatika untersucht, welche teilweise bei bekannten Polyesterfolien aus aromatischen Polyestern wie, z.B. Polyethylen-terephthalatfolien oder auch in Polyolefinfolien eingesetzt werden. Hierbei zeigte sich, daß diese Lehren nicht auf Folien aus PLA übertragen werden können. Dies hängt vermutlich mit den unterschiedlichen Rohstoffeigenschaften und dem unterschiedlichen Migrationsverhalten zusammen. Überraschenderweise zeigt GFS in einer Deckschicht aus einem Polymeren aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure bei vergleichsweise hohen Konzentrationen von mindestens 2 Gew.-% die gewünschte Wirkung, obgleich sich andere bekannte Antistatika als völlig untauglich erwiesen.

Geeignete Antistatika sind Glycerinfettsäureester, bei denen eine, zwei oder alle drei Alkoholfunktionen mit einer Fettsäure verestert sind. Bevorzugt sind Monoester, bei welchen nur eine Alkoholgruppe des Glycerins mit einer Fettsäure verestert ist, sogenannte Glycerinmonofettsäureester. Geeignete Fettsäuren dieser Verbindungen haben eine Kettenlänge von 12 bis 20 C-Atomen. Bevorzugt sind Stearinsäure, Laurinsäure oder Ölsäure. Als besonders vorteilhaft hat sich Glycerinmonostearat (GMS) erwiesen.

## 3

Die bevorzugte Konzentration der Glycerinfettsäureester, vorzugsweise GMS beträgt 2,0 bis 8 Gew.-% insbesondere 3 –6 Gew.-% in der Deckschicht. Die Dicke der Deckschicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,5 bis 10 µm, vorzugsweise 1 bis 8µm, insbesondere 2 bis 6µm.

Die antistatisch ausgerüstet Deckschicht enthält 80 bis < 98 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis < 98 Gew.-% eines Polymeren aus mindestens einer Hydroxycarbonsäuren, nachstehend PHC (Polyhydroxycarbonsäuren) genannt. Hierunter sind Homopolymere oder Mischpolymerisate zu verstehen, welche aus polymerisierten Einheiten von, vorzugsweise aliphatischen, Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind. Unter den für die vorliegende Erfindung geeigneten PHC sind insbesondere Polymilchsäuren geeignete. Diese werden nachstehend als PLA (Polylactidacid) bezeichnet. Auch hier sind unter dem Begriff PLA sowohl Homopolymere, welche nur aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind, als auch Mischpolymerisate zu verstehen, welche überwiegend Milchsäureeinheiten (>50%) in Verbindungen mit anderen aliphatischen Hydroxymilchsäureeinheiten enthalten.

Als Monomere der aliphatischen Polyhydroxycarbonsäure (PHC) sind insbesondere aliphatische Mono-, Di- oder Trihydroxycarbonsäuren, bzw. deren dimere cyclische Ester geeignet, worunter Milchsäure in ihrer D- oder L-Form bevorzugt ist. Ein geeignetes PLA ist beispielsweise Polymilchsäure der Fa. Cargill Dow (NatureWorks®). Die Herstellung von Polymilchsäure ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt über katalytische Ringöffnungspolymerisation von Lactid (1,4-Dioxan-3,6-dimethyl-2,5-dion), dem dimeren cyclischen Ester der Milchsäure, daher wird PLA häufig auch als Polylactid bezeichnet. In den folgenden Veröffentlichungen ist die Herstellung von PLA beschrieben US 5,208,297, US 5,247,058 oder US 5,357,035.

Geeignet sind Polymilchsäuren, welche ausschließlich aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind. Hierbei sind insbesondere PLA Homopolymere bevorzugt, welche 80- 100 Gew.-% L-Milchsäureeinheiten, entsprechend 0 bis 20 Gew.-% D-Milchsäureeinheiten, enthalten. Zur Verringerung der Kristallinität können auch noch höhere Konzentrationen D-Milchsäureeinheiten als Comonomer enthalten sein. Gegebenenfalls kann die

Polymilchsäure zusätzlich von der Milchsäure verschiedene aliphatische Polyhydroxycarbonsäureeinheiten als Comonomer aufweisen, beispielsweise Glycolsäureeinheiten, 3-Hydroxypropansäureeinheiten, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropansäureeinheiten oder höhere Homologe der Hydroxycarbonsäuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt sind Milchsäurepolymere (PLA) mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 170°C, vorzugsweise von 125 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 2,16 N Belastung und 190°C) von 1 bis 50g/10 min, vorzugsweise von 1 bis 30 g/10 min. Das Molekulargewicht des PLA liegt in einem Bereich von mindestens 10.000 bis 500.000 (Zahlenmittel), vorzugsweise 50.000 bis 300.000 (Zahlenmittel). Die Glasübergangstemperatur Tg liegt in einem Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C.

Die erfindungsgemässe Folie ist mehrschichtig aufgebaut und umfaßt mindestens die Basisschicht und eine antistatisch ausgerüstete Deckschicht aus PHC und Glycerinfettsäureester. Gegebenenfalls kann auf der gegenüberliegenden Seite der Folie eine weitere Deckschicht aufgebracht sein, wobei diese Deckschicht ebenfalls antistatisch mit GFS oder unausgerüstet sein kann. Des weiteren ist es möglich zwischen der Basisschicht und der oder den Deckschichten zusätzlich eine oder beidseitig Zwischenschichten anzubringen, wodurch vier oder fünfschichtige Folien erhalten werden

Die Basisschicht ist im Sinne der vorliegenden Erfindung diejenige Schicht, welche die größte Schichtdicke aufweist und im allgemeinen mehr als 40 % bis 98 %, vorzugsweise 50 bis 90 %, der Gesamtfoliendicke ausmacht. Die Deckschichten sind die Schichten, welche die äusseren Schichten der Folie bilden. Zwischenschichten sind naturgemäß zwischen der Basisschicht und den Deckschichten angebracht.

Unter transparenten Folien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Folien verstanden, deren Lichtdurchlässigkeit nach ASTM-D 1003-77 über 95 %, vorzugsweise über 75 %, liegt. Es wurde gefunden, daß die Einarbeitung der hohen Konzentrationen an GFS in die Deckschicht die Trübung der Folie nicht erhöht. Auch in

dieser Hinsicht hat sich die Auswahl von GFS als antistatische Ausrüstung in der Deckschicht als überraschend vorteilhaft erwiesen.

Die Basischicht der Folie enthält im allgemeinen mindestens 90 bis <100 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, Polymere aus mindestens einer Hydroxycarbonsäuren, nachstehend PHC (Polyhydroxycarbonsäuren) genannt. Hierunter sind Homopolymere oder Mischpolymerisate zu verstehen, welche aus polymerisierten Einheiten von, vorzugsweise aliphatischen, Hydroxycarbonsäuren aufgebaut sind. Unter den für die Basisschicht geeigneten PHC sind insbesondere Polymilchsäuren geeignete, darunter sowohl Homopolymere, welche nur aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind, als auch Mischpolymerisate, welche überwiegend Milchsäureeinheiten (>50%) in Verbindungen mit anderen aliphatischen Hydroxymilchsäureeinheiten enthalten.

Als Monomere der aliphatischen Polyhydroxycarbonsäure (PHC) sind insbesondere aliphatische Mono-, Di- oder Trihydroxycarbonsäuren, bzw. deren dimere cyclische Ester geeignet, worunter Milchsäure in ihrer D- oder L-Form bevorzugt ist. Ein geeignetes PLA ist beispielsweise Polymilchsäure der Fa. Cargill Dow (NatureWorks®). Die Herstellung von Polymilchsäure ist im Stand der Technik bekannt und erfolgt über katalytische Ringöffnungspolymerisation von Lactid (1,4-Dioxan-3,6-dimethyl-2,5-dion), dem dimeren cyclischen Ester der Milchsäure, daher wird PLA häufig auch als Polylactid bezeichnet. In den folgenden Veröffentlichungen ist die Herstellung von PLA beschrieben US 5,208,297, US 5,247,058 oder US 5,357,035.

Bevorzugt sind Polymilchsäuren, welche ausschließlich aus Milchsäureeinheiten aufgebaut sind. Hierbei sind insbesondere PLA Homopolymere bevorzugt, welche 80- 100 Gew.-% L-Milchsäureeinheiten, entsprechend 0 bis 20 Gew.-% D-Milchsäureeinheiten, enthalten. Zur Verringerung der Kristallinität können auch noch höhere Konzentrationen D-Milchsäureeinheiten als Comonomer enthalten sein. Gegebenenfalls kann die Polymilchsäure zusätzlich von der Milchsäure verschiedene aliphatische Polyhydroxycarbonsäureeinheiten als Comonomer aufweisen, beispielsweise Glycolsäureeinheiten, 3-



Hydroxypropansäureeinheiten, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropansäureeinheiten oder höhere Homologe der Hydroxycarbonsäuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt sind Milchsäurepolymere (PLA) mit einem Schmelzpunkt von 110 bis 170°C, vorzugsweise von 125 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 2,16 N Belastung und 190°C) von 1 bis 50g/10 min, vorzugsweise von 1 bis 30 g/10 min. Das Molekulargewicht des PLA liegt in einem Bereich von mindestens 10.000 bis 500.000 (Zahlenmittel), vorzugsweise 50.000 bis 300.000 (Zahlenmittel). Die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> liegt in einem Bereich von 40 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C.

Die Basisschicht sowie die übrigen Schichten der Folie, einschließlich der antistatisch ausgerüsteten Deckschicht können zusätzlich übliche Additive, wie Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Antiblockmittel, Gleitmittel und Füllstoffe, enthalten. Sie werden zweckmässig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

Typische Antiblockmittel sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polymerpartikel, z.B. Polystyrol- oder Acrylat-Partikel. Die Antiblockmittel werden vorzugsweise der oder den Deckschichten zugesetzt.

Gegebenenfalls können auch Mischungen von zwei und mehreren verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgrösse gewählt werden. Die Partikel können den Polymeren der einzelnen Schichten der Folie in den jeweils vorteilhaften Konzentrationen direkt oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Antiblockmittel-Konzentrationen von 0 bis 10 Gew.-% erwiesen (bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Schicht). Eine detaillierte

Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A-0 602 964.

Die Gesamtdicke der Folie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemässen Folie haben Gesamtdicken von 4 bis 200  $\mu\text{m}$ , wobei 8 bis 150  $\mu\text{m}$ , insbesondere 10 bis 100  $\mu\text{m}$ , bevorzugt sind. Die Dicke der gegebenenfalls vorhandenen Zwischenschicht/en beträgt im allgemeinen jeweils unabhängig voneinander 0,5 bis 15  $\mu\text{m}$ , wobei Zwischenschichtdicken von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere 1 bis 8  $\mu\text{m}$ , bevorzugt sind. Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf eine Zwischenschicht. Die Dicke der zweiten Deckschicht/en wird unabhängig von den anderen Schichten gewählt und liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,2 bis 3  $\mu\text{m}$ , wobei die zweite Deckschichten bezüglich Dicke und Zusammensetzung verschieden von der ersten Deckschicht sein kann. Die Dicke der Basisschicht ergibt sich entsprechend aus der Differenz von Gesamtdicke der Folie und der Dicke der aufgetragenen Deck- und Zwischenschicht/en und kann daher analog der Gesamtdicke innerhalb weiter Grenzen variieren.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen mehrschichtigen Folie nach dem an sich bekannten Extrusions- oder Koextrusionsverfahren.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, dass die den Schichten der Folie entsprechende Schmelze/n durch eine Flachdüse koextrudiert werden, die so erhaltene mehrschichtige Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschliessend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung, =MD-Richtung) und anschliessend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung, =TD-Richtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in

Längsrichtung erfolgt bevorzugt mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufenden Walzen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen. Die weitere Beschreibung der Folienherstellung erfolgt am Beispiel einer Flachfolienextrusion mit anschließender sequentialer Streckung.

Die Schmelze/n werden durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 10 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt. Das Längsstrecken wird man vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 150°C, vorzugsweise 60 bis 120°C zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufender Walzen durchführen und das Querstrecken vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 120°C mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse können Bereich von 1,5 bis 8 variiert werden. Bei der Herstellung von Folien mit COC-haltiger Basisschicht ist ein höheres Längsstreckverhältnis von 3 bis 6 bevorzugt, wohingegen Folien mit einer transparenten Basisschicht vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,5 verstreckt werden. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 7.

An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 60 bis 150°C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen den Glycerinfettsäureester über ein Konzentrat in die Deckschicht der Folie einzuarbeiten. Es wurde gefunden, daß die Verteilung Der Ester in der Deckschicht gleichmäßiger ist und die antistatischen Eigenschaften insgesamt besser sind als bei einer direkten Einarbeitung. Die Konzentrate können auf vergleichbaren Milchsäurepolymeren basieren. Gegebenenfalls ist auch der

Einsatz von Mischungen aus Polyolefinen wie Polypropylen oder Polyethylen und GFS möglich, welche GFS in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Batch enthalten.

Gegebenenfalls kann zur Einstellung weiterer Eigenschaften die Folie beschichtet werden. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, schlupfverbessernd oder dehäsiv wirkende Schichten. Gegebenenfalls können diese zusätzlichen Schichten über in-line coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung oder off-line aufgetragen werden.

Die erfindungsgemässe Folie zeichnet sich durch sehr gute antistatische Eigenschaften aus. Hierdurch ist eine gute Handhabung der Folie beim Herstellen, Wickeln und Verarbeiten möglich. Daneben weisen transparente Ausführungsformen der erfindungsgemässen Folie eine sehr gute Transparenz auf, welche durch den Zusatz der großen Mengen an GFS in der Deckschicht überraschenderweise nicht beeinträchtigt wird. Zusätzlich zeigt sich, daß es bei der Herstellung der Folie nicht zu Problemen durch Ablagerungen oder Ausdampfungen des antistatischen Additivs kommt. Derartige Probleme sind beispielsweise beim Einsatz von GMS in Polypropylenfolien bekannt. Sie treten beim dem erfindungsgemässen Herstellprozeß nicht auf. Zusätzlich zeigte sich, daß sich, daß die Folie die guten antistatischen Eigenschaften bereits unmittelbar nach der Herstellung aufweisen und zeitlich stabil bleiben. Auch dies ist ein klarer Vorteil gegenüber Folien deren Antistatik sich erst nach dem Ablauf von Migrationsvorgängen einstellt. Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von GMS der spezifische Oberflächenwiderstand der Folie, gegenüber dem entsprechenden spezifische Oberflächenwiderstand von PLA, reduziert wird. Der spezifische Oberflächenwiderstand liegt erfindungsgemäß unterhalb von  $10^{12} \Omega/m$ . Des weiteren zeigt die Folie eine gute, d.h. niedrige Gleitreibung, wodurch die Lauf- und Verarbeitungseigenschaften zusätzlich günstig beeinflusst werden.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Messwerte benutzt:

Antistatik: Messung des Oberflächenwiderstandes gemäß DIN 53482, sowie die elektrische Aufladbarkeit nach DIN 57303

#### Lichtdurchlässigkeit

Die Lichtdurchlässigkeit wird in Anlehnung an ASTM-D 1033-77 gemessen.

Die Erfindung wird nachstehend an Hand von Ausführungsbeispielen erläutert

#### Beispiel 1:

Es wurde durch Extrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige PLA-Folie mit einer Dicke von etwa 20 µm hergestellt. Die Basisschicht bestand zu nahezu 100 Gew.-% aus einer Polymilchsäure mit einem Schmelzpunkt von etwa 60 °C. Die Schicht enthielt zusätzlich Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen. Die Deckschichten, deren Dicke etwa 2 µm betrug, enthielt neben PLA 2 Gew% GMS als Additiv. Die Herstellbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	170 – 200°C
	Temperatur der Abzugswalze:	60°C
Längsstreckung:	Temperatur:	68 °C
	Längsstreckverhältnis:	2,0
Querstreckung:	Temperatur:	88 °C
	Querstreckverhältnis (effektiv):	5,5
Fixierung:	Temperatur:	75 °C
	Konvergenz:	5 %

Auf diese Weise wurde eine transparente Folie mit charakteristischem Glanz und einem reduzierten spezifischen Oberflächenwiderstand von ca.  $3 \cdot 10^{12} \Omega/\text{m}^2$  und einem COF von 0,25 erhalten.

**Beispiel 2:**

Es wurde eine dreischichtige Folie wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Dicke von 30µm hergestellt. Dabei wurde der Gehalt an GMS in der Deckschicht auf ca. 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Deckschicht, erhöht. Auf diese Weise wurde ebenfalls eine transparente Folie mit charakteristischem Glanz, einem reduzierten spezifische Oberflächenwiderstand und verbessertem Gleitreibungskoeffizient (COF = 0,3) erhalten.

**Vergleichsbeispiel 1 (Folie ohne GMS)**

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie kein GMS in den Deckschichten und bestand zu ca. 100 Gew.-% aus PLA. Diese Folie zeigte weder gute antistatische Eigenschaften (spezifischer Oberflächenwiderstand  $< 10^{14} \Omega/\text{m}^2$ ), noch einen verbesserten Gleitreibungskoeffizient (COF = 0,55).

**Vergleichsbeispiel 2 (Folie mit weniger als 2 Gew% GMS)**

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie nur 1,5 Gew% GMS in einer Deckschicht und zeigte ebenfalls schlechte antistatische Eigenschaften. Der Gleitreibungskoeffizient ist gegenüber der Folie ohne GMS nur unbedeutend geringer (COF = 0,5).

**Vergleichsbeispiel 3 (Folie mit anderem Antistatikum)**

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie als Antistatikum 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Deckschicht, eines tertiäres aliphatischen Amins (Armostat 300). Wie in Vergleichsbeispiel 1 konnte durch den Einsatz dieses Additiv, selbst bei Erhöhungen der Konzentration auf bis zu 5 Gew.-% in der Deckschicht im Bereich von bis zu 5 Gew.-% keine Wirkung auf die antistatische Eigenschaften oder eine Verringerung der Gleitreibung erzielt werden.

## Patentansprüche

1. Mehrschichtige biaxial orientierte Folie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mindestens ein Polymeres aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure und 2 bis 10 Gew.-% eines Glycerinfettsäureesters enthält.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, der Gehalt an GFS 2 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Deckschicht beträgt.
3. Folien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Deckschicht 0,5 bis 10 µm beträgt.
4. Folien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht 80 bis <98 Gew.-% eines Polymeren aus aliphatischer Hydroxycarbonsäure enthält
5. Folie nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Hydroxycarbonsäure ein PLA ist.
6. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Glycerinfettsäureester ein Glycerinmono-, ein Glycerindi- oder ein Glycerintricarbonsäureester ist.
7. Folie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure des Glycerinfettsäureesters eine Stearinsäure ist
8. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht transparent ist und 90 bis <100 Gew.-% einer Polyhydroxycarbonsäure, vorzugsweise PLA enthält.

9. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht opak ist und zusätzlich eine opazifizierende Menge eines COC enthält.
10. Verwendung einer Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Verpackungsfolie.
11. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Glycerinfettsäureester über ein Konzentrat in die Deckschicht einarbeitet.

\*\*\*\*\*



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation      lication No  
PCT/EP 02/04325

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7      B32B27/28      B32B27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7      B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 802 219 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 22 October 1997 (1997-10-22) page 2, line 38 -page 2, line 39 -----	1-10
Y	EP 0 492 463 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1 July 1992 (1992-07-01) page 2, line 20 -page 2, line 31 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2002

Date of mailing of the international search report

19/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schweissguth, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International publication No

PCT/EP 02/04325

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0802219	A	22-10-1997	DE	69707547 D1		29-11-2001
			DE	69707547 T2		27-06-2002
			EP	0802219 A2		22-10-1997
			JP	10086307 A		07-04-1998
			US	6139948 A		31-10-2000
			US	5914188 A		22-06-1999
<hr/>						
EP 0492463	A	01-07-1992	JP	2903713 B2		14-06-1999
			JP	4220444 A		11-08-1992
			JP	4220445 A		11-08-1992
			JP	2560547 B2		04-12-1996
			JP	4220446 A		11-08-1992
			BR	9105552 A		01-09-1992
			CA	2058110 A1		22-06-1992
			DE	69113421 D1		02-11-1995
			DE	69113421 T2		11-04-1996
			EP	0492463 A2		01-07-1992
			US	5346944 A		13-09-1994
<hr/>						

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Kennzeichen

PCT/EP 02/04325

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B32B27/28 B32B27/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 802 219 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) Seite 2, Zeile 38 -Seite 2, Zeile 39 ---	1-10
Y	EP 0 492 463 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1. Juli 1992 (1992-07-01) Seite 2, Zeile 20 -Seite 2, Zeile 31 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schweissguth, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 02/04325

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0802219 A	22-10-1997	DE 69707547 D1	29-11-2001
		DE 69707547 T2	27-06-2002
		EP 0802219 A2	22-10-1997
		JP 10086307 A	07-04-1998
		US 6139948 A	31-10-2000
		US 5914188 A	22-06-1999
EP 0492463 A	01-07-1992	JP 2903713 B2	14-06-1999
		JP 4220444 A	11-08-1992
		JP 4220445 A	11-08-1992
		JP 2560547 B2	04-12-1996
		JP 4220446 A	11-08-1992
		BR 9105552 A	01-09-1992
		CA 2058110 A1	22-06-1992
		DE 69113421 D1	02-11-1995
		DE 69113421 T2	11-04-1996
		EP 0492463 A2	01-07-1992
		US 5346944 A	13-09-1994

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

PAGE BLANK (USPTO)